# WATER AND OIL REPELLENT

Patent number:

JP63099285

**Publication date:** 

1988-04-30

Inventor:

OMORI AKIRA; INUKAI HIROSHI

**Applicant:** 

**DAIKIN IND LTD** 

Classification:

- international:

C08F20/22; C09K3/18

- european:

**Application number:** 

JP19860216854 19860912

Priority number(s):

JP19860122920 19860528

Report a data error here

### Abstract of JP63099285

PURPOSE:To provide a water and oil repellent capable of forming film which is uniform and tough and high in the adhesiveness to articles treated therewith, consisting of a fluorine-contg. polymer containing specified quantities of specific fluorine-contg. acrylate. CONSTITUTION:The objective water and oil repellent consisting of a fluorine-contg. polymer containing >=10wt% of a fluorine-contg. acrylate of formula [X is F, Cl or -CFX<1>X<2> (X<1> and X<2> are each H or F); Y is 1-3C alkylene, -CH2CH2N (R)SO2- (R is 1-4C alkyl), or -CH2CH(OZ)CH2- (Z is H or acetyl); Rf is 3-21C fluoroalkyl or 3-21C fluoroalkyl containing O1-10 in the carbon chain (but any of the Os are not mutually adjacent)]. Said polymer can be prepared by radical or anionic polymerization.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## ⑩ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

# ⑩ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭63-99285

⑤Int Cl.\*

識別記号

庁内整理番号

每公開 昭和63年(1988)4月30日

C 09 K 3/18 C 08 F 20/22 1 0 2 MMT 1 0 1 6958-4H 8319-4J

審査請求 有

発明の数 1 (全6頁)

の発明の名称 様水接油剤

②特 願 昭61-216854

22出 願 昭61(1986)9月12日

優先権主張

邳昭61(1986)5月28日鄠日本(JP)動特願 昭61-122920

⑦発 明 者

大 森

晃

大阪府茨木市山手台3-16-22

⑫発 明 者 大

と 飼

宏 大阪府摂津市昭和園8-11-710

⑪出 顋 人 ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービ

ル

明知

1. 発明の名称

招 水 级 油 新

2. 特許請求の範囲

1. st:

CH = C - X COO - Y - Rf

(式中、X はファ素原子、塩素原子または
-CPX'X\* 基(但し、X' および X' は同一または相異なり水素原子またはファ素原子である。)、Y は炭素原子数1~3のアルキレン弦、-CH\*CH\*(R) SO\* - 基(但し、R は炭素原子数1~4のアルキル基である。)または-CH\*CH(OZ) CH\*--基(但し、Z は水素原子またはアセチル基である。)、Rfは炭素原子数3~21のフルオロアルキル基または炭素原子数3~21のフルオロアルキル基(とは水素原子数3~21のフルオロアルキル基(皮素原子数3~21のフルオロアルキル基)、Rfは炭素原子数3~21のフルオロアルキル基)、皮素原子数3~21のフルオロアルキル基)

で表わされる含フッポアクリレートを少なく

とも10 監量%含む合フッ素重合体からなる修 水磁油制。

3 . 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、含フッ素磁水路油剤に関する。

(従来の技術)

フルオロアルキルメダアクリレート重合体等の 含フッ素重合体が扱水扱油剤として使用できることは公知である(例えば、特公昭47-40467 号公 報参照)。

しかし、従来公知の協水協地性を有する遺合体は、被処理物品に対してもなじみが悪くまた膜強度も小さいため、少し使ったりすると簡単に繋がれてしまうという問題を有している。

(発明の目的)

本発明者らは、種々の含フッ素アクリレート 合体を作り、その造膜性、被処理物品に対する接 著性、膜強度等を調べたところ、特定の含フッ深 アクリレートを構成成分とする重合体がこれら性 質に優れていることを見出し、本発明に適したも

40

のである。

本発明の目的は、均一かつ強靱で被処理物品に 対する接着性が良好な皮膜を形成することができる含フッ素額水路油剤を提供することである。 (発明の構成)

本発明は、武:

で良わされる含ファ素アクリレートを少なくとも

#### -Ph-R1\*

(式中、Phはフェニレン器、Rf<sup>®</sup>は炭素原子数 5~15のパーフルオロアルキル器を示す。) で表わされる基である。

含ファ素重合体に含ファ素アクリレート(1) 以外に含有させることができる単量体としては、例えば式:

(式中、A は水素原子、塩素原子またはメチル 基、B は炭素原子数 1~10のアルキル基、炭 素原子数 6~ 8 の脂環式塔または炭素原子数 1~10のフルオロアルキル基を示す。)

で表わされる単量体、式:

(式中、B'は炭霜原子数し〜10のアルキル落または炭霜原子数6〜8の脂度式基を示す。) で表わされる単量体、エチレン、プロピレン、スチレンさらにはビニル基、ヒドロキシル族、カル 10重量発含む含フッ素重合体からなる撥水扱油剤である。

含フッ震重合体の数平均分子量(ゲルバーミエーションクロマトグラフィーによる)は、1万~400万の範囲、固有粘度(ψ)(溶線:メクキシレンヘキサフルオライド、メチルエチルケトン、クロロホルム、1、1、1・トリクロロエタン等、温度:35℃)でいうと、0.25~3.0の範囲が好ましい。分子量が小さすぎると被処理物品より別がれやすく、膜強度も小さい。大きすぎると被処理物品に強布し難くなる。

前紀別基は、重合体の撥水撥油性の上から、好 ましくは式:

- ((CF=CF=) = (0) ,) = CF(Rf') CF=

(式中、m は 1 ~ 5 の整数、n は 0 または 1 、 q は 1 ~ 5 の整数、R1 はフッ素原子または トリフルオロメチル装を示す。)、式:

> -CFO(CF<sub>2</sub>CFO)<sub>p</sub>CF(Rf')CF<sub>3</sub> CF<sub>2</sub> CF<sub>3</sub>

(式中、pは0または1~5の整数、81'は前記と同じ、)または式:

ボキシル基、グリシジル基、ジアルキルアミノ基 またはトリアルコキシシリル基等の官能基を有す るアクリレートまたはメタアクリレート等のエチ レン性不飽和単量体を挙げることができる。

含フッ索アクリレート(1) の例としては、CH<sub>2</sub>-CF-COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>F<sub>1</sub>, CH<sub>2</sub>-CF-COOCH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CF-COOCH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>F<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CF-COOCH<sub>2</sub>-CF(CF<sub>2</sub>)OCF<sub>2</sub>C<sub>3</sub>F<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CF-COOCH<sub>2</sub>-CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>3</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OC<sub>3</sub>F<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CF-COOCH<sub>2</sub>-CF(CF<sub>3</sub>)OC<sub>3</sub>F<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>-CF-COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)SO<sub>2</sub>C<sub>3</sub>F<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>-CF-COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CF-COOC

単量体(3)の例としては、CHz=CF-COOCB: . CHz=CF-COOCR: (但し、R'は前記と同じ。)、CHz=CF-COOCI: ままで等を挙げることができる。

官能基を有するアクリレートまたはメタアクリレートの例としては、CR<sub>2</sub>=C(CR<sub>3</sub>)COO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>。COC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>、CR<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)COO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>。COC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>COC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>COC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>COC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>COC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>COC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>COC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>COC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>3</sub>COC(CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>COCC(CH<sub>3</sub>

合フッ素アクリレート(1) を10変量が以上含有する含フッ素重合体、特に前記 X がフッ素原子または塩素原子のアクリレートを含む重合体からなる薄膜は、強靱で良好な可撓性を有し、彼処理物品に対する接套性がよい。

単量体(2) としてのエチレン、プロピレン、スチレン等の安価な単量体は、含フッ需重合体のコストを下げるのに有効であり、機能上は含フッ需重合体に硬度等を与える効果を有する。単量体(2) としてのエチレン、プロピレン、スチレン等の使用量は、退常90を登延以下である。

含フッ岩重合体が官能基を含んでいると、合フ

26786.

4.0

規状重合で調製した重合体は、乾燥後溶液にして慣用することができる。

溶液重合および塊状重合で使用することができる重合開始剤としては、例えばアゾビスインブチロニトリル等のアゾ系化合物、ペンゾイルバーオキサイド等のパーオキサイド系化合物等を挙げることができる。

熔液重合および塊状重合では、連鎖移動剤として、ラウリルメルカプタン、チオフェノール等の メルカプタン類を使用することができる。

重合温度は、前記いずれの方法でも、30~100 でが好ましい。

溶液重合または塊状配合で調整した合フッ常型合体は、通常複合フッ需重合体をよく溶解することができる溶解溶媒に溶解した後、溶解含フッ需重合体を折出させない程度の溶解能を有する希釈溶媒で希釈し、被処理物品に適用する。適用方法は、通常の腹水物値刺と同様、ディップ、はけ塗り、スプレー法等である。適度は、はけ塗り法で

ッ素重合体の被処理物品に対する接着性が向上する。また、この官能器を利用して合フッ素重合体を領標することができる。架橋方法は、本技術分野で過常採用されている方法を利用することができる(例えば、特公昭47-42880 号公報参照)。 合フッ素重合体の官能器の元になる官能器を有するアクリレートまたはメタアクリレートの使用量は、通常30有量%以下である。

本発明の前記合フッ素重合体は、ラジカル重合 (溶液、塊状、乳化等)またはアニオン重合で製 造することができる。

将被重合で使用することができる溶媒の例としては、メタキシレンへキサフルオライド、トリクロロトリフルオロエタン等のファ素系溶媒、1,1,1-トリクロロエタン等の塩素系溶媒、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン、アセトン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒等を挙げることができる。溶液重合で調製した重合体は、溶媒から分離・乾燥後改めて溶液にして使用することができる値、重合終了後溶液を単に希釈して使用するこ

は 0.1~30重量光、スプレー法では0.05~ 2 重量 発程度が好ましい。物品に塗布した後は室温~15 Q でで飲煙する。

溶解溶媒の例としては、メタキシレンへキサフルオライド、トリクロロトリフルオロエタン等のフッ素系溶媒、トリクロロエタン等の塩素系溶媒等を挙げることができる。希釈溶媒の例としては、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン等の塩素系溶媒、アセトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル等のエステル系溶媒、トルエン等の芳香族系溶媒、ローベンタン等の飽和脂肪族系溶媒等を挙げることができる。溶解溶媒を粉釈溶媒として使用することもできる。

れ化重合で使用する氧化剤としては、ノニオン 系の化合物が好ましい。カチオン系の氧化剤も使 用可能である。

乳化重合で使用することができる重合開始剤と しては、水溶性の化合物が好ましく、例えばアゾ ピスイソブチロアミジン塩酸塩等のアゾ系化合物、 コハク酸パーオキサイド等のパーオキサイド系化 合物等を挙げることができる。

距合温度は、30~100 でが好ましい。

乳化取合で調製した含フッ素共産合体は、水性タイプの追水協油剤として使用することができる。 乳化剤は、通常の場合除かなくてもよい。水性タイプの扱水協油剤は、前記方法と関じ方法で適用することができる。水性タイプの扱水協油剤は、水を含んでいるので、乾燥する時は 100~150 でに加熱するのが好ましい。

(1) 式の x がトリフルオロメチル苺の合フッ 素アクリレートを単独重合する場合は、重合速度 の点でアニオン重合が好ましい。

アニオン瓜合で使用することができる重合開始 剤としては、例えばアルカリ金属、金属水素化物、 ナトリウムアミド、グリニヤール試真、金属アル キル、ピリジン等を挙げることができる。

アニオン重合で使用することができる溶媒としては、トルエン等の芳香族系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系熔媒等を挙げることができる。

アニオン重合の重合は、過常 1 × 10 - \*mmHs程度 の商真空下あるいは乾燥不衝性ガス雰囲気下で行う。重合温度は、過常 - 100 ~ 70 でである。

アニオン重合で製造した重合体は、前記溶液重合で製造した重合体と同様の方法で被処理物品に 適用することができる。

本発明の指水扱油制は、耐摩擦性の要求される 用途、併えばテント、シートカバー、傘、レイン コート、靴、帽子、絶、ジャケット、ジャンパー、 エプロン、プレザー、スラックス、スカート、着 物、カーペット、ソフェー、カーテン等の各種固 体物質に指水協油性を付与するための処理に使用 することができる。

### (実施例)

#### 英施例 1

200cc のガラス製アンプルに式: Cli=cF-C00C H=CP(CP=)0C=P=で表わされる単量体(以下、αP6 P0という。) 50g、グリシジルメククリレート (以下、GNA という。) 4g、メタキンレンへキサフルオライド(以下、m-XBP という。) 80gおよびアゾピスイソブチロニトリル 0.5gを入れ、メタノール/ドライアイスを使用してフリーズーソー(freeze-tham) 法で脱気・窒素ページを三回 繰り返したあと溶針した。

アンブルを50℃の恒温槽に30時間浸漬した。

その後、反応混合物を石抽エーテル中にあけ、 沈殺した合フッ素重合体を乾燥した。52gの合フ ッ素重合体を得た。

溶媒として ■- XIIPを使用し、温度35でで測定した核貮合体の(π)は、1.12であった。

元素分析の結果は、炭素 30.2 %およびフッ衆 54.4%で、前記単量体のほぼ全てが重合している ことがわかった。 得られた重合体を30重量%の e-XHP (海解溶媒) 溶液にした後、この溶液をトリクロロトリフルオ ロエタン (希次溶媒) でさらに 0.5重量%まで符 ・収した。

前記希釈液を厚さ3mmのポリウレタン被煙不機 布からなる合成皮革(デュポン社製コルファム) 上に剛毛で塗布した後80でで30分間加熱し、接着 性試験試料を作成した。

数試料の作成直後と10,000回 120° 屈伸操作を 行った後の水およびn-ヘキサデカンの接触角を測 定した。結果を第2 異に示す。

実施例2~9および比較例1~3

単操体、重合体溶解符牒および発釈符牒として 第1表に示すものを使用し、実施例1と同様の操 作で接着性試験試料を作成した。試験結果を第2 数に示す。

# 特開昭63-99285 (5)

第 1 衷

		267 4		
	単量体と 組成比 (重量)	(7)	海解海媒	希釈溶媒
实施例 2	# P6P0/ MA/GMA = 66/30/4	0.98	# - X II F	CB.CCI.
実施例 3	# F6F0/ MA/GMA = 50/46/4	0.90		-
实施例	#F6F0/ MA/GMA = 28/77/5	0.91	-	-
实施例 5	α F17F/ CMS=70/ 30	0.58	CCIP- CCIP:	CCI±P- CCIF±
<b>买施奶</b> 6	∝ F17F/ GHA-90/ 10	0.62	■-XIIP	-
爽施例 7	∞ F17F/ SA/17F4/ GMA=50/ 20/25/5	0.71	*	-
実施例 8	# F119F/ HA/GHA = 50/45/5	0.85	~	-
契統例 9	@ F   19F/ EGMA/NA /SMA-25/ 2/58/15	0.41	CH.CCI.	-

### レン益である。)

SA : CH = CHCOOC : . H = +

17FA : CH. - CHCOOCH . CH. C. F. T

or FildP: CHz=CPCOOCH+CHz(CPzCF+)+CP(CP+)+

EGNA : CH2=C(CH3)COO(CH2CH2O)2COC(CH2)=CH2

SMA : CH = C (CH = ) COOC : = H = +

17FMA : CHz=C(CHz)COOCHzCHzCaP. .

19FA : CR.=CHCOOCH.CH.C.F..

&C117F: CH2-CC1COOCH.CH2(CF2CF2) CF2CF3

actiigf: CHz-CC1COOCHzCHz(CFzCFz) cF(CFz) z

LA : CHz=CHCOOC.zHz>

第1表(続き)

	平原体と 組成比 (重量)	( 7 )	物解溶媒	农农治媒
实施例 10	≃C17F/ SA/GMA = 60/35/ 5	1.25	or - XII P	CH .CCI,
実施例 li	~ C17F/ HA/GHA - 70/25/5	1.30	-	CCI*P- CCIP:
実施例 12	∝C1119F /LA/GHA - 50/45/ 5	1.60		CH = CCI =
比較例	17PMA/SA /GMA = 50/45/5	0.35	CH-CCI-	CCI*F- CCIF*
比較例 2	17FA/GMA =90/10	0.32	· = - X N P	~
比較例 3	19FA/HA/ GHA =65/ 30/5	0.68		-

第1表において、単量体を示す各略号は、次の 単量体を意味する。以下、同意義。

MA : CH = CHCOOCH ;

a P17F : CH = CFCOOCH = CH = (CF = CF =) = CF = CF =

CMS : CH==CN-Ph-CH=Ci (但し、Phはフェニ

郭 2 玻

平 2 衷					
	接 触 角 (*) 作成直接/厄伸操作後				
	水	n-ヘキサデカン			
实施例 1	110/108	74/52			
- 2	111/105	74/56			
- 3	120/101	71/50			
- 1	116/100	66/48			
~ 5	123/110	80/58			
<b>~</b> 6	122/115	80/52			
* 7	120/105	78/49			
<b>→</b> 8	108/102	75/50			
, 9	110/100	70/45			
~ 10	118/105	76/49			
~ 11	120/108	78/50			
~ 12	113/102	75/50			
比較好 1	102/73.6	68/15			
~ 2	108/70	69/20			
- 3	106/71	69/19			

## **转開昭63-99285 (6)**

実施例13および比較例 4

実施例1と比較例3で調製した取合体と同じ取合体をそれぞれ5重量%になるように ■ XHPに溶解した後、直径9cmのシャーレ上にキャストし、乾燥した。厚み約82μmのシートを得た。

これらシートの破断強度とその時の仲び率を調べたところ、以下の通りであった。

実施例1の重合体(実施例13に当たる);

破断強度- 1.0 kg[/mm<sup>2</sup>

伸び車 - 300%

比較例3の重合体(比較例4に当たる):

彼斯強度 - 0.26 kgf/mm\*

仲び車 - 450分

#### 実施例14

「規控機、温度計、道旋器および簿下ロートを貸えた3 & の四つロフラスコに水 1.9 & 、アセトン400 g、 なF6F0 300 g、 Ma 19 g、 8GMA 1 g および乳化剤(日本油脂製 8-220) 40 g を入れ、系内に窒素を吹き込み飲素を除いた。65での恒温槽に入れ、温度が一定になったところで、アゾビス

#### 比較例5

単価体を 17FA 300 g、NMA 19g およびBGMA 1gに変更した他は、実施例14と同様の条件で重合および試験試料の作成を行った。重合体の [7] は、0.38であった。

実施例14と同様の条件で洗濯前後の樹水性試験 と頒抽性試験を行ったところ、撥水性は100°か ら70〜、撥抽性はNo.3からNo.0へ低下していた。 (発明の効果)

本発明の撥水捌油剤は、α位にファ素原子、塩 素原子またはファ素原子含有益を有する含ファ素 アクリレートを構成成分とする重合体からなるも のであるので、膜強度や被処理物品に対する接着 性等が従来の撥水撥油剤に比べて優れており、洗 液等に対して耐久性を有している。

以上

特許出願人 ダイキン工業株式会社

イソプチロアミジン・塩酸塩 1.6gを溶解した水 0.1gを滴下し、重合を開始した。4時間後、園形分12塩量%のディスパージョンを得た。一部をサンプリングして単量体組成と(マ)を求めた。単量体組成(重量%): αFGPO/MA/RGMA = 93.7/6/0.3 (元素分析: 炭素 39.6 % およびファ素 55.0 %)、(ァ) - 0.68。

前紀得られたディスパージョンをパッディング 信中で 0.5重量%になるように水で希釈した。ポリエステル製布をパッディング浴に浸漉し、絞って水を切った後、80でで3分間乾燥し、150でで3分間熱処理して試験試料を作成した。

この試料について、JIS L 1006の扱水性試験と AATCC 118-1966T の協油性試験を行ったところ、 各々100° とNo.6の結果を得た。

同じ試料を家庭用電気洗褶機を使用し、俗比 1:50、焼剤 ザブ、温度40での条件で洗濯した 後、風乾し、140 でのアイロンをかるくかけ、再 び向記両試験を行ったところ、各々100°とNo.5 の結果を得た。